



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 16 242 A 1**

⑤① Int. Cl.⁵:
A 61 K 7/075

②① Aktenzeichen: P 43 16 242.8
②② Anmeldetag: 14. 5. 93
④③ Offenlegungstag: 17. 11. 94

DE 43 16 242 A 1

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Klenk, Adolf, Dr., 33415 Verl, DE; Giede, Karl, 40723
Hilden, DE; Hollenberg, Detlef, Dr., 40699 Erkrath,
DE

⑤④ Haarbehandlungsmittel

⑤⑦ Haarbehandlungsmittel enthalten in vielen Fällen filmbildende anionische und/oder zwitterionische Polymeren. Bei bestimmten Polymeren werden die Eigenschaften der auf dem Haar entstehenden Filme signifikant verbessert, wenn die anionischen Gruppen dieser Polymeren zu 50-100% durch amphotere Basen neutralisiert werden. Diese enthalten mindestens zwei basische und mindestens eine saure Gruppe mit der Maßgabe, daß die Zahl der basischen Gruppen größer ist als die Zahl der sauren Gruppen.

DE 43 16 242 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09. 94 408 046/405

10/36

DE 43 16 242 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Mittel zur Haarbehandlung, die mit speziellen Basen neutralisierte Polymere enthalten.

Es ist bekannt, zur Erhöhung von Volumen und Sprungkraft des Haares sowie zur Unterstützung spezieller Frisurenformen polymere Verbindungen als Filmbildner einzusetzen. Diese werden entweder den üblichen Behandlungsmitteln wie beispielsweise Shampoos oder Spülungen als weitere Wirkstoffe zugesetzt, oder in speziellen Produkten wie Haarsprays in eine Grundlage zur optimalen Applikation formuliert.

Als Filmbildner können sowohl neutralisierbare als auch nicht neutralisierbare Polymere eingesetzt werden. Die Entwicklung geht dabei eindeutig in Richtung neutralisierbarer Verbindungen. Dies ist u. a. dadurch begründet, daß beispielsweise Haarfestiger und Haarsprays in immer stärkerem Umfang auf alkoholischer bzw. wäßrig-alkoholischer Basis anstelle von z. B. Methylenchlorid als Lösungsmittel und mit niederen Alkanen oder Dimethylether anstelle von FCKWs als Treibgase formuliert werden. Durch entsprechende Wahl von Neutralisationsgrad und zur Neutralisation verwendeter Base können bei neutralisierbaren Polymeren sowohl die Eigenschaften des auf dem Haar resultierenden Filmes als auch die Kompatibilität der neutralisierbaren Polymeren mit den für die gewählte Applikationsform üblichen Komponenten verbessert werden.

Obwohl hier schon Erfahrungen vorliegen, bestehen doch weiterhin häufig Probleme mit der Löslichkeit der Polymeren bei tiefen Temperaturen sowie mit Haftung und Auswaschbarkeit des resultierenden Filmes. Bei Verwendung der üblichen Neutralisationsmittel Aminomethylpropanol und Aminomethylpropandiol entstehen zwar unmittelbar nach der Anwendung Filme mit den gewünschten Eigenschaften; durch die nachfolgende Verdampfung dieser Basen bzw. durch Diffusion in das Haar nimmt jedoch der Neutralisationsgrad der Filme ab, so daß z. B. die gute Auswaschbarkeit, eine Grundvoraussetzung für bestimmte Haarfestigerprodukte, im Laufe der Zeit verlorengeht.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bei Verwendung von speziellen amphoteren Basen als Neutralisationsmittel für bestimmte Polymere die auf dem Haar entstehenden Polymerfilme deutlich verbessert werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Haarbehandlungsmittel, enthaltend neben üblichen kosmetischen Komponenten anionische (A) und/oder zwitterionische Polymere (Z), deren anionische Gruppen zu 50–100% durch amphotere Basen (B) neutralisiert sind, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) die anionischen Polymeren (A) ausgewählt sind aus
 - Homopolymeren der Acrylsäure oder Methacrylsäure sowie deren Salzen und Derivaten, die durch Kreuzvernetzung mit polyfunktionellen Agentien erhalten werden,
 - Copolymeren der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern und/oder Acrylamiden und/oder Methacrylamiden und/oder Vinylpyrrolidon,
 - Polyaldehydocarbonsäuren und deren Salzen,
 - Polyketocarbonsäuren und deren Salzen,
 - Polymeren der Crotonsäure sowie deren Copolymere mit Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern und -amiden,
- b) die zwitterionischen Polymeren (Z) als kationische Gruppen quartäre Ammoniumgruppen vom Typ $-N^+R^1R^2R^3$ enthalten, wobei R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkylgruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen, und
- c) die amphoteren Basen (B) mindestens 2 basische Gruppen und mindestens eine saure Gruppe enthalten unter der Maßgabe, daß die Zahl der basischen Gruppen größer ist als die Zahl der sauren Gruppen.

Der französischen Patentschrift 2 350 834 sind zwar Haarlacke und -lotionen zu entnehmen, die sowohl Polymere als auch bestimmte Aminosäuren enthalten. Die Druckschrift gibt jedoch keine Hinweise auf erfindungsgemäße Mittel.

Die mit den erfindungsgemäßen Mitteln behandelten Haare zeigen eine sehr natürliche, dauerhafte Sprungkraft. Selbst bei hoher Luftfeuchtigkeit tritt keine Verringerung des Haarvolumens auf, und die Haare werden nicht klebrig. Der Polymerfilm haftet im Trockenzustand besser auf dem Haar, während er im nassen Zustand leicht quillt; dadurch kann der Film je nach Art der Formulierung gewünschtenfalls schon durch Spülen mit reinem Wasser entfernt werden. Vor allem aus wäßrig-alkoholischen Formulierung entsteht ein hochelastischer Film, der trocknet ohne zu kleben.

Beispiele für erfindungsgemäß geeignete anionische Polymere sind:

- Polyacryl- und Polymethacrylsäuren, deren Salze, deren Copolymere mit Acrylsäure- und Methacrylsäureestern und -amiden und deren Derivate, die durch Kreuzvernetzung mit polyfunktionellen Agentien erhalten werden. Verbindungen dieser Art sind beispielsweise unter den Bezeichnungen Carbopol® 934, Carbopol® 934P, Carbopol® 940, Carbopol® 950 Carbopol® 980 und Hostacerin® PN 73 erhältlich.
- Polyoxycarbonsäuren, wie Polyketo- und Polyaldehydocarbonsäuren und deren Salze, wie beispielsweise POC® HS 5060 und POC® AS5060.
- Polymere und Copolymere der Crotonsäure mit Estern und Amiden der Acryl- und der Methacrylsäure, wie
 - Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, die beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn® und Gafset® im Handel sind, und
 - Vinylacetat/Vinylpropionat/Crotonsäure-Copolymere, die als Luviset® CA-66 und Luviset® CAP erhältlich sind.
- Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex®.

DE 43 16 242 A1

Ein bevorzugtes Polymer ist das unter der Bezeichnung Luviflex® VBM-35 erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymere.

Erfindungsgemäß geeignete zwitterionische Polymere enthalten sowohl kationische als auch anionische Gruppen, wobei sie als kationische Gruppen quartäre Ammoniumgruppen vom Typ $-N^+R^1R^2R^3$ enthalten, in denen R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkylgruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen.

Als anionische Gruppen kommen beispielsweise Carbon-, Sulfon- und Phosphorsäuregruppen in freier Form oder in Salzform in Betracht. Die Carbonsäuregruppen und ihre Alkali-, Erdalkali-, Aluminium- und Ammoniumsalze sind bevorzugte anionische Gruppen.

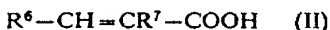
Die erfindungsgemäß eingesetzten zwitterionischen Polymerisate können aus Monomeren aufgebaut sein, die sowohl kationische als auch anionische Gruppen enthalten. Die Polymerisate können in diesem Fall aus einem einzigen Monomertyp bestehen. Es ist aber auch möglich, Copolymere aus den genannten Monomeren und weiteren nichtionischen Monomeren einzusetzen. Solche nichtionischen Monomere können beispielsweise Ester und Amide auf Vinylbasis, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Acrylamid, Vinylpyrrolidon und Vinylalkohol sein. Bevorzugt enthalten diese Copolymerisate mindestens 20%, insbesondere mindestens 50%, an ionischen Monomeren.

Im Rahmen der Erfindung bevorzugte zwitterionische Polymerisate sind aus mindestens 2 ionischen Monomeren, einem kationischen und einem anionischen Monomer, aufgebaut. Kationische und anionische Monomere können dabei in einem Molverhältnis 1 : 1 vorliegen. Es ist jedoch bevorzugt, einen Monomertyp, insbesondere die kationischen Monomeren, im Überschuß einzusetzen. In der Regel werden kationische und anionische Monomere im Verhältnis 95 : 5 bis 60 : 40 eingesetzt. Weiterhin können die Polymeren nichtionische Monomere der obengenannten Art in Mengen bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, enthalten.

Unter den zwitterionischen Polymeren sind erfindungsgemäß bevorzugt die in der DE-A-39 29 973 beschriebenen zwitterionischen Polymerisate, die sich im wesentlichen zusammensetzen aus Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formel (I),



in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Z eine NH-Gruppe oder ein Sauerstoffatom, n eine ganze Zahl von 2 bis 5 und $A(^-)$ das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist und monomeren Carbonsäuren der allgemeinen Formel (II),



in denen R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methylgruppen sind, oder Alkali-, Erdalkali-, Aluminium- oder Ammoniumsalzen dieser Säuren.

Das Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid ist ein ganz besonders bevorzugtes Monomer der Formel (I).

Monomere Carbonsäuren der allgemeinen Formel (II) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und 2-Methyl-crotonsäure. Bevorzugt werden Acryl- oder Methacrylsäure, insbesondere Acrylsäure, eingesetzt. Bevorzugt eingesetzte Salze dieser Carbonsäuren sind das Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium- und Aluminiumsalz. Besonders bevorzugt ist das Natriumsalz. Weiterhin können die Ammoniumsalze eingesetzt werden, bei denen das Ammoniumion ein bis drei Alkylgruppen mit 1—4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkylgruppen mit 2—4 Kohlenstoffatomen als Substituenten haben kann. Salze mit unsubstituierten Ammoniumionen und Triethanolammoniumionen sind bevorzugt.

Bezüglich der Herstellung dieser zwitterionischen Polymere wird ausdrücklich auf die Offenbarung der DE-A-39 29 973 Bezug genommen.

Geeignete zwitterionische Polymere sind weiterhin Methacrylethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Amersette® im Handel erhältlich sind sowie Polysiloxan-Polyorganobetain-Copolymere.

Soweit die anionischen oder zwitterionischen Polymeren in Salzform eingesetzt werden, handelt es sich um die Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- oder Mono-, Di- oder Trialkanolammoniumsalze. Die Alkalimetallsalze, insbesondere die Natriumsalze, sind bevorzugt.

Die anionischen oder zwitterionischen Polymeren sind bevorzugt zu 80 bis 100% mit amphoteren Basen (B) neutralisiert. Den im spezifischen Fall gewünschten Neutralisationsgrad kann der Fachmann im Rahmen der üblichen Konzentrationsbereiche für Polymer und Base gezielt einstellen.

Die genannten Polymeren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 1 bis 8 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäß verwendbaren amphoteren Basen (B) enthalten sowohl saure als auch basische Gruppen. Dabei ist Bedingung, daß die Zahl der basischen Gruppen größer als die Zahl der sauren Gruppen ist. Üblicherweise enthalten die Basen zwei bis vier basische Gruppen; Basen mit 2 oder drei basischen Gruppen sind bevorzugt. Die Zahl der sauren Gruppen beträgt in der Regel 1 bis 3, wobei Basen mit einer oder zwei sauren Gruppen bevorzugt sind.

Die basischen Gruppen enthalten bevorzugt ein Stickstoffatom. Amino-, Imino- und heterocyclische stickstoffhaltige Gruppen sind besonders bevorzugt. Erfindungsgemäß bevorzugt geeignete basische Gruppen sind beispielsweise Amino-, Aminoalkyl-, Aminoalkoxyalkyl- wie Aminoalkoxyethyl- und Aminoalkoxypropyl-, Aminocarboxyalkyl- wie Aminocarboxymethyl-, Guanidyl-, Piperidyl- und Pyridinium-Gruppen. Amido-Grup-

DE 43 16 242 A1

pen wie beispielsweise Amidoacyl-Gruppen sind ebenfalls basische Gruppen im Sinne der Erfindung.

Als saure Gruppen können die erfindungsgemäßen amphoteren Basen beispielsweise Carboxyl-, Sulfat- und Phosphat-Gruppen enthalten. Carboxyl-Gruppen sind bevorzugt.

Eine bevorzugte Gruppe von amphoteren Basen sind Aminosäuren mit mehreren basischen Gruppen. Beispiele für solche Aminosäuren sind Lysin, Arginin, Histidin, Tryptophan und Asparagin.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von amphoteren Basen sind die sogenannten Betaine, d. h. peralkylierte Zwitterionen der Formel $R^1R^2R^3N^+-(CH_2)_x-COO^-$. R^1 bis R^3 stehen beispielsweise für Alkyl-, Hydroxyalkyl-, Aminoalkyl- und Carboxyalkyl-Gruppen mit 1 bis 22 C-Atomen und zwei oder drei dieser Gruppen können auch stehen für einen heterocyclischen Rest wie beispielsweise Pyridinium oder Piperidinium, und x steht für eine Zahl von 1 bis 3. Die Kohlenstoffketten in diesen Gruppen können linear oder verzweigt, gesättigt oder einfach oder mehrfach ungesättigt sein. Weiterhin können die Kettenlängen sowohl einheitlich sein als auch Mischungen darstellen, wie sie bei der Aufarbeitung nativer Rohstoffe, z. B. Kokosöl, auftreten. Schließlich können die Ketten gewünschtenfalls alkoxyliert, insbesondere ethoxyliert oder propoxyliert, sein, wobei der mittlere Alkoxylierungsgrad bevorzugt zwischen 1 und 10 liegt. Beispiele für solche, erfindungsgemäß verwendbaren Betaine sind Aminopropylbetain, 2-N-Pyridinium-5-aminocapronat und N-Carboxymethyl-N-Aminopropylpiperidiniumbetain.

Die erfindungsgemäßen Mittel können sowohl eine der genannten amphoteren Basen als auch Mischungen dieser Basen enthalten. Weiterhin können zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Basen auch die üblicherweise verwendeten Basen zur Neutralisation der Polymeren verwendet werden. Unter diesen dem Fachmann bekannten Basen sind 2-Amino-2-methyl-1-propanol und 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol bevorzugt. Das Mengenverhältnis der erfindungsgemäßen Basen (B) zu diesen Basen beträgt bevorzugt 10 : 1 bis 1 : 2, insbesondere 5 : 1 bis 1 : 1.

Die amphoteren Basen sind bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 2 Gew.-%, ebenfalls bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,2 bis 1,0 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Die weiteren Bestandteile der erfindungsgemäßen Mittel werden durch die Art des Mittels bestimmt. Handelt es sich beispielsweise um ein Shampoo, so sind als weitere Hauptkomponenten Tenside enthalten.

Als anionische Tenside eignen sich alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 10 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel $R-O(CH_2-CH_2O)_x-OSO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2—15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül, sowie Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-COO^-$ oder $-SO_3^-$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

DE 43 16 242 A1

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_8 – C_{18} -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine –CO-OH- oder – SO_3H -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12} – C_{18} -Acylsarcosin.

Nichtionogene Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C_{12} – C_{22} -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C_8 – C_{22} -Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten C_8 – C_{22} -Fettsäuren und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte und
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl.

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingegengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingegengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingegengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Bei Formulierung der erfindungsgemäßen Mittel als Haarspülungen sind weitere bevorzugte Komponenten kationische Tenside und kationische Polymere.

Als kationische Tenside können in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln schließlich insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid enthalten sein. Beispiele für weitere geeignete kationische Tenside sind Cetylpyridiniumchlorid und Talgalkyltris-(oligooxyalkyl)-ammonium-phosphat sowie quaternisierte Proteinhydrolysate.

Geeignete kationische Polymere enthalten üblicherweise ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe. Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen,
- Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere,
- Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere,
- mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere,
- Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliumchlorid-Copolymere,
- quaternierter Polyvinylalkohol

sowie die unter den Bezeichnungen

- Polyquaternium 2,
- Polyquaternium 17,
- Polyquaternium 18 und
- Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen die oberflächenaktiven Verbindungen A in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die jeweilige Zubereitung.

Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Mittel als Haarfestlegemittel formuliert. In diesem Falle sind Wasser und niedere Alkohole wie Ethanol und Isopropanol Haupt-Komponenten der Mittel. Bei Formulierung als Haarsprays kommen Treibmittel, z. B. Dimethylether, niedere Alkane wie Propan und Butan, Luft, Stickstoff, Kohlendioxid und Distickstoffdioxid hinzu.

Weitere Bestandteile der erfindungsgemäßen Mittel können sein:

DE 43 16 242 A1

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Polysiloxane, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon-Copolymere z. B. mit Vinylacetat,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate und Xanthan-Gum,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisobutylid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler, wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Farbstoffe,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes wie Citronensäure/Natriumcitrat-Puffer,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Allantoin, Pyrrolidincarbonsäuren, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse, wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine und Fettalkohole,
- Überfettungsmittel wie polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate und Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel (z. B. Polymerdispersionen),
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie
- Antioxidantien.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Behandlung der Haare, bei dem ein Mittel gemäß Ansprüchen 1 bis 7 verwendet wird. Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem die Haare nach der Applizierung des erfindungsgemäßen Mittels nicht mehr gespült werden.

Beispiele

Die Angaben in den folgenden Formulierungsbeispielen sind jeweils Gewichtsteile.

1. Haarspray

Luviflex ^R VBM 35 ¹	4,0
Lysin	0,84
Wasser	10,0
Ethanol (96%)	44,1
Dehydrol ^{RLS} 4 ²	0,5
DCR190 ³	0,1
Kollagenhydrolysat	0,3
Parfümöl	0,2
Dimethylether	40,0

1 Vinylpyrrolidon-Acrylat-Terpolymeres (ca. 50 % Aktivsubstanz in Ethanol) (BASF)

2 Fettalkohol C_{12/14} mit 4 Ethylenoxid (CTFA-Bezeichnung: Laureth-4) (HENKEL)

3 Silicon-Glykol-Copolymer (CTFA-Bezeichnung: Dimethicone-Copolyol (DOW CORNING))

DE 43 16 242 A1

2. Haarspray
- | | | |
|------------------------------|------|----|
| Luviset ^{RCA 664} | 4,0 | |
| Arginin | 0,36 | 5 |
| Wasser | 10,0 | |
| Ethanol (96%) | 41,4 | |
| Cremophor ^{RRH 605} | 0,3 | 10 |
| Ascorbylpalmitat | 0,1 | |
| Parfümöl | 0,2 | |
| Dimethylether | 40,0 | 15 |
- 4 Vinylacetat/Crotonsäure(90:10)-Copolymer (CTFA-Bezeichnung: Vinyl-Acetate-Crotonic-Acid-Copolymer) (BASF)
- 5 hydriertes Rizinusöl mit 60 Ethylenoxid (CTFA-Bezeichnung: PEG-60-Hydrogenated-Castor-Oil (BASF)
3. Haarspray
- | | | |
|-----------------------------|------|----|
| Luviset ^{RCAP6} | 3,0 | 30 |
| Luviskol ^{RVA 377} | 2,0 | |
| Histidin | 0,33 | |
| Ethanol (96%) | 53,9 | 35 |
| Eumulgin ^{RRO 408} | 0,2 | |
| Crolastin ^{R 9} | 0,5 | |
| Parfümöl | 0,1 | 40 |
| Propan/Butan | 40,0 | |
- 6 Vinylacetat/Vinylpropionat/Crotonsäure(50:40:10)-Copolymer (CTFA-Bezeichnung: Vinyl-Acetate-Crotonic-Acid-Vinyl-Propionate-Copolymer) (BASF)
- 7 Vinylpyrrolidon/Vinylacetat(30:70)-Copolymer (CTFA-Bezeichnung: PVP-VA-Copolymer) (50 % Aktivsubstanz in alkoholischer Lösung) (BASF)
- 8 Ethoxyliertes Rizinusöl (CTFA-Bezeichnung: PEG-40 Castor Oil) (HENKEL)
- 9 Hydrolysiertes Elastin-Laurinsäure-Kondensationsprodukt (CTFA-Bezeichnung: Lauroyl Hydrolyzed Animal Elastin) (73 % Aktivsubstanz) (CRODA)

DE 43 16 242 A1

4. "Styling Liquid"

	Luviset ^{RCAP}	5,0
5	Histidin	0,4
	Decylamin	0,2
	Wasser	30,0
10	Ethanol (96 %)	63,2
	Polymer JRR400 ¹⁰	0,3
	Cremophor ^{RRH} 40 ¹¹	0,4
15	Tocopherylacetat ¹²	0,1
	Glucose	0,2
20	Parfümöl	0,2

10 Quaternierte Hydroxyethylcellulose (CTFA-Bezeichnung:
Polyquaternium-10) (UNION CARBIDE)

11 Hydriertes Rizinusöl mit 40 Ethylenoxid (CTFA-Bezeichnung:
PEG-40-Hydrogenated-Castor-Oil) (BASF)

12 (50 % Aktivsubstanz) (BASF)

5. Pumpspray für festen Halt

	Amphomer ^R 13	3,0
40	Luviset ^{RCA} 66	3,0
	Aminopropylbetain	0,95
	2-Amino-2-methylpropanol-1	0,25
45	Wasser	30,0
	Isopropanol	62
	d-Panthenol	0,2
50	Silikonöl	0,4

13 Vinylpyrrolidon-Acrylat-Terpolymeres (ca. 50 % Aktivsubstanz in
Ethanol) (BASF)

DE 43 16 242 A1

6. "Styling Gel"		
Luviset ^{RCAP}	5,0	
Carbopol ^{R95014}	0,4	5
2-N-Pyridinium-5-aminocapronat	0,9	
Wasser	80,3	
Isopropanol	10	10
Gafquat ^{R73415}	0,5	
Neutrol ^{RTE16}	0,1	
Glycerin DAB	2,0	15
Eumulgin ^{RM817}	0,5	
Parfümöl	0,3	
		20
14 Polyacrylsäure (ca. 60 % Carbonsäuregehalt) (GOODRICH)		
15 Dimethylaminomethacrylat/Vinylpyrrolidon-Copolymer, mit Diethylsulfat quaterniert (ca. 50 % Aktivsubstanz in Ethanol) (GAF)		
		25
16 N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin (BASF)		
		30
17 Fettalkoholpolyglykoether-Gemisch (CTFA-Bezeichnung: Oleth-10 (and) Oleth-5) (80 % Aktivsubstanz in Wasser) (HENKEL)		
		35
		40
		45
		50
		55
		60
		65

DE 43 16 242 A1

7. "Wet Gel"

	Gantrez ^{RES} 225 ¹⁸	4,0
5	Carbopol ^R 950	0,5
	Asparagin	0,5
10	N-Carboxymethyl-N-aminopropyl-piperidinium- betain	0,4
	Wasser	75,8
	Isopropanol	10
15	Luviquat ^{RFC} 550 ¹⁹	2,0
	Neutrol ^{RTE}	0,3
	Eumulgin ^{RM8}	0,5
20	Cetiol ^{RHE} 20	0,2
	DC ^R 190	0,3
	Glycerin DAB	5,0
25	Glucose	0,2
	Parfümöl	0,3

30 18 Methylvinylether/Maleinsäuremonoethylester-Copolymer (ca. 50 %
Aktivsubstanz in Ethanol) (GAF)

35 19 Vinylimidazoliniummethochlorid-Vinylpyrrolidon-Copolymerisat (50:50)
(40 % Aktivsubstanz) (BASF)

40 20 Polyol-Fettsäureester (CTFA-Bezeichnung: PEG-7-Glyceryl Cocoate) (HEN-
KEL)

Patentansprüche

- 45 1. Haarbehandlungsmittel, enthaltend neben üblichen kosmetischen Komponenten anionische (A) und/oder
zwitterionische Polymere (Z), deren anionische Gruppen zu 50—100% durch amphotere Basen (B) neutrali-
siert sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß
- 50 a) die anionischen Polymeren (A) ausgewählt sind aus
— Homopolymeren der Acrylsäure oder Methacrylsäure sowie deren Salzen und Derivaten, die durch
Kreuzvernetzung mit polyfunktionellen Agentien erhalten werden,
— Copolymeren der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern
und/oder Acrylamiden und/oder Methacrylamiden und/oder Vinylpyrrolidon,
— Polyaldehydocarbonsäuren und deren Salzen,
55 — Polyketocarbonsäuren und deren Salzen,
— Polymeren der Crotonsäure sowie deren Copolymere mit Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern
und -amiden,
b) die zwitterionischen Polymeren (Z) als kationische Gruppen quartäre Ammoniumgruppen vom Typ
— N⁺R¹R²R³ enthalten, wobei R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4
60 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkylgruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen, und
c) die amphoteren Basen (B) mindestens 2 basische Gruppen und mindestens eine saure Gruppe
enthalten unter der Maßgabe, daß die Zahl der basischen Gruppen größer ist als die Zahl der sauren
Gruppen.
- 65 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den amphoteren Basen die basischen Gruppen
Amino-, Imino- oder stickstoffhaltige heterocyclische Gruppen und die sauren Gruppen Carbonsäuregrup-
pen sind.
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die amphotere Base (B) eine
Aminosäure oder ein Betain ist.

DE 43 16 242 A1

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymeren (A) und (Z) zu 80—100% mit amphoteren Basen (B) neutralisiert sind.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymeren (A) und (Z) in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sind.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die amphotere Base (B) in Mengen von 0,05 bis 2 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten ist. 5
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Haarfestlegemittel ist.
8. Verfahren zur Behandlung der Haare, dadurch gekennzeichnet, daß ein Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7 verwendet wird. 10
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Haare nach der Applizierung des Mittels nicht mehr gespült werden.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -